

<p>97-296637/27 E17 J04 POLY= 85.07.23 POLYMERIC MATERIALS CHEMICALS RES INST *SU 1316127-A1 85.07.23 85SU-3935058 (96.10.20) B01J 23/04, 21/02, 23/30, C07C 321/04</p> <p>Catalyst for use in synthesis of methyl mercaptan - comprises potassium tungstate, aluminium oxide and boric oxide, giving higher output and improved selectivity C97-096111</p> <p>Addnl. Data: MASHKINA A V, YAKOVLEVA V I, GORBUNOV B N AS SIBE CATALYSIS INST (ASIT); CATALYSTS CONSTR TECHN BUR (CATA=)</p>	<p>E(10-E3, 31-Q4, 34-C2, 35-Q) J(4-E4) N(1-A1, 1-C2, 1-D1, 3-C)</p> <p>(3pp124DwgNo.0/0)</p>
<p>The addition of boric oxide to the catalyst for the synthesis of methyl mercaptan from methanol and hydrogen sulphide improves the efficiency. The catalyst comprises (wt.%): 12-15 potassium tungstate; 2-3.6 boric oxide; and balance aluminium oxide, and is used at 320-375°C with the time of contact being 18-25 seconds.</p> <p><u>USE</u> Used in catalytic chemistry.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> The catalyst gives a higher output and increased selectivity. (JT)</p>	<p>SU 1316127-A</p>



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 316 127** ⁽¹³⁾ **A1**
(51) МПК⁶ **B 01 J 23/04, 23/30, 21/02, C**
07 C 321/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ
СССР

(21), (22) Заявка: 3935058/04, 23.07.1985

(46) Дата публикации: 20.10.1996

(56) Ссылки: Патент США N 2820060, кл. 260-609,
опублик. 1958. Патент Франции N 2253013, кл.
C 07 C, опублик. 1975.

(71) Заявитель:
Институт катализа СО АН СССР,
Специальное конструкторско-технологическое
бюро катализаторов с опытным
производством,
Научно-исследовательский институт химиков
для полимерных материалов

(72) Изобретатель: Машкина А.В.,
Яковлева В.И., Горбунов Б.Н., Попов
А.В., Тихова А.С., Садовникова М.А., Борисова
Т.В., Павлюхина Л.А., Савостин Ю.А.

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТИЛМЕРКАПТАНА

(57)

Изобретение относится к каталитической химии, в частности к катализаторам (КТ) для синтеза метилмеркаптана из метилового спирта и сероводорода. Повышение активности и избирательности КТ достигается введением дополнительного компонента и новым количественным содержанием компонентов. КТ имеет состав, мас. %: 12,0 - 15,0 вольфрамата калия; 2,0 - 3,5 оксида бора, остальное - оксид алюминия. КТ получают смешением водных растворов борной кислоты и вольфрамата калия с гидроксидом алюминия либо смешением водных растворов борной кислоты и вольфрамата калия с гидроксидом алюминия, либо смешением водного раствора борной

кислоты со смесью сухих гидроксида алюминия и вольфрамата калия с последующей термообработкой при 380 - 390 °С, либо смешением борной кислоты с гидроксидом алюминия, прокалкой при 490 - 500 °С, пропиткой раствором вольфрамата калия, сушкой и прокалкой при 380 - 390 °С. Испытание КТ в процессе синтеза метилмеркаптана из метилового спирта и сероводорода [молярное соотношение $H_2S:CH_3OH = 1,8$; условное время контакта 18 - 25 с, $T = 320 - 375^\circ C$] показывает лучшую производительность (11,2 моль/л КТ·ч) и избирательность по метилмеркаптану 95 - 97% (против 4,7 моль/л КТ·ч и 91%). 1 табл.

SU 1 316 127 A1

SU 1 316 127 A1



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 316 127** ⁽¹³⁾ **A1**

(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 23/04, 23/30, 21/02, C
07 C 321/04**

STATE COMMITTEE
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 3935058/04, 23.07.1985

(46) Date of publication: 20.10.1996

(71) Applicant:
Institut kataliza SO AN SSSR,
Spetsial'noe
konstruktorsko-tehnologicheskoe bjuro
katalizatorov s opytym proizvodstvom,
Nauchno-issledovatel'skij institut
khimikatov dlja polimernykh materialov

(72) Inventor: Mashkina A.V.,
Jakovleva V.I., Gorbunov B.N., Popov
A.V., Tikhova A.S., Sadovnikova M.A., Borisova
T.V., Pavljukhina L.A., Savostin Ju.A.

(54) **CATALYST FOR SYNTHESIS OF METHYL MERCAPTAN**

(57) Abstract:

FIELD: catalytic chemistry. SUBSTANCE: additional component is added to the catalyst for synthesis of methylmercaptan from methyl alcohol and hydrogen sulfide resulted in the following catalyst composition: 12 wt % tungsten potassium, 2-3.5 wt % boron oxide, the rest being aluminium oxide. The catalyst is prepared by mixing aqueous solutions of boric acid and potassium tungstate with aluminium hydroxide, or by mixing aqueous solutions of boric acid and potassium tungstate with aluminium hydroxide, or by mixing aqueous solution of boric acid with a mixture of dry aluminium hydroxide and potassium tungstate

followed by heat treatment at 380-390 C, or by mixing boric acid with aluminium hydroxide followed by calcination at 490-500 C, impregnating potassium tungstate solution, drying and calcination at 380-390 C. Testing of the catalyst was carried out at hydrogen sulfide to methyl alcohol mole ratio 1.8:1 and at the temperature 320-375 C, the conditional contact time being 18-25 s. Catalyst productivity and selectivity in respect to methylmercaptan (11.2 mole/h per 1 l of catalyst and 95-97%, respectively) as compared to former data (4.7 and 91) is markedly improved. EFFECT: improved catalyst activity. 1 tbl

SU 1316127 A1

SU 1316127 A1

Изобретение относится к катализаторам для синтеза метилмеркаптана из метилового спирта и сероводорода. Метилмеркаптан является препаратом, использующимся в качестве исходного сырья для получения метионина, сельскохозяйственных химикатов и прочих химических соединений.

Целью изобретения является повышение активности и избирательности катализатора за счет дополнительного содержания в составе катализатора оксида бора при определенном содержании компонентов.

Пример 1. 1000 г гидроксида алюминия (псевдобемит, влажность 22 мас.) смешивают в течение 0,5 ч с раствором 46 г борной кислоты в 380 мл воды, нагретой до 60°C. В полученную пасту вводят раствор 118 г безводного K_2WO_4 в 142 мл воды, нагретой до 80°C, и перемешивают массу в течение 0,5 ч. Массу формуют и сушат на воздухе при комнатной температуре 15 ч, затем при 110°C 5 ч и прокалывают в токе сухого воздуха при 390°C в течение 5 ч. Содержание в катализаторе, мас. K_2WO_4 15, B_2O_3 3,3, Al_2O_3 81,7.

Пример 2. 1000 г гидроксида алюминия (псевдобемит, влажность 10 мас.) смешивают в течение 10 мин с 100 г K_2WO_4 и добавляют раствор 50 г борной кислоты в 692 мл воды, нагретой до 60°C. Смесь перемешивают при 50°C в течение 1 ч. Массу формуют и сушат на воздухе при комнатной температуре 15 ч, затем при 120°C 5 ч и прокалывают в токе сухого воздуха при 380°C 5 ч. Катализатор содержит, мас. K_2WO_4 12, B_2O_3 3,4, Al_2O_3 84,6.

Пример 3. Аналогичен примеру 2, но на 1000 г гидроксида алюминия берут 127 г K_2WO_4 и раствор 30 г борной кислоты в 700 мл воды. Содержание в катализаторе, мас. K_2WO_4 15, B_2O_3 2,0, Al_2O_3 83.

Пример 4. Аналогичен примеру 2, но на 1000 г гидроксида алюминия (псевдобемит, влажность 22 мас.) берут 118 г K_2WO_4 , 50 г борной кислоты, растворенной в 525 мл воды, нагретой до 50°C. Смесь перемешивают при 45°C в течение 0,7 ч. Массу формуют, сушат при комнатной температуре 15 ч, при 110°C 6 ч и прокалывают в токе сухого воздуха при 390°C. Содержание в катализаторе, мас. K_2WO_4 15, B_2O_3 3,6, Al_2O_3 81,4.

Пример 5 (для сравнения). Аналогичен примеру 2, но на 1000 г гидроксида алюминия (псевдобемит, влажность 10 мас.) берут 126 г K_2WO_4 , 25 г борной кислоты, растворенной в 693 мл воды с температурой 60°C. Смесь перемешивают при 40°C 1 ч, формуют, сушат и прокалывают, как в примере 4. Содержание в катализаторе, мас. K_2WO_4 15, B_2O_3 1,7, Al_2O_3 83,3.

Пример 6. 1445 г гидроксида алюминия (псевдобемит, влажность 22 мас.) смешивают с горячим раствором (60°C) 66,6 г борной кислоты в 550 мл воды в течение 0,5 ч при 50°C. Массу формуют, сушат при комнатной температуре 15 ч, при 110°C 5 ч, прокалывают при 500°C 5 ч в токе сухого воздуха. Получают 850 г продукта, его пропитывают в течение 1 ч по влагоемкости

раствором 150 K_2WO_4 в 714 мл воды. Сушат при 110°C 5 ч и прокалывают при 390°C 5 ч в токе сухого воздуха. Катализатор содержит, мас. K_2WO_4 15, B_2O_3 3,6, Al_2O_3 81,4.

Пример 7 (для сравнения). Аналогичен примеру 6, но для пропитки берут раствор 94,5 г K_2WO_4 в 714 мл воды. Катализатор содержит, мас. K_2WO_4 10, B_2O_3 3,8, Al_2O_3 86,2.

Пример 8 (для сравнения). Аналогичен примеру 6, но для пропитки берут раствор 168 г K_2WO_4 в 714 мл воды. Катализатор содержит, мас. K_2WO_4 16,5, B_2O_3 3,5, Al_2O_3 80,0.

Пример 9. 1445 г гидроксида алюминия (псевдобемит, влажность 10 мас.) смешивают с горячим раствором (60°C) 63 г борной кислоты в 545 мл воды в течение 0,5 ч при 50°C. Массу формуют, сушат при комнатной температуре 15 ч, затем при 110°C 5 ч, прокалывают при 500°C в токе сухого воздуха. Получают 850 г продукта, который пропитывают в течение 1 ч по влагоемкости раствором 133 г K_2WO_4 в 714 мл воды. Катализатор содержит, мас. K_2WO_4 13,15, B_2O_3 3,4, Al_2O_3 83,1.

Катализаторы испытывают в реакции взаимодействия метилового спирта с сероводородом в проточной установке с хроматографическим анализом продуктов реакции. Во всех опытах молярное соотношение $H_2S:CH_3OH$ равно 1,8, температура 347-350°C. По результатам анализа рассчитывают глубину конверсии метилового спирта(%): количество метилового спирта, превращенного в метилмеркаптан, мол. (выход метилмеркаптана); избирательность (%), равную отношению выхода метилмеркаптана к конверсии метилового спирта. Активность катализатора оценивают по величине константы скорости, вычисленной по уравнению

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \left(\frac{1}{1-X} \right),$$

где K константа скорости реакции, c^{-1} ;

τ условное время контакта, равное отношению объема катализатора (в мл) к объему газообразных CH_3OH и H_2S , пропускаемых через слой катализатора в 1 с при условиях опыта, мл;

X выход метилмеркаптана, доли единицы.

Производительность выражают в молях метилмеркаптана, полученного с 1 л катализатора в час.

Результаты испытания катализаторов приведены в таблице. ТТТ1

Формула изобретения:

Катализатор для синтеза метилмеркаптана из метилового спирта и сероводорода, включающий вольфрамат калия и оксид алюминия, отличающийся тем, что, с целью повышения активности и избирательности катализатора, он дополнительно содержит оксид бора при следующем содержании компонентов, мас.

Вольфрамат калия 12,0 15,0

Оксид бора 2,0 3,6

Оксид алюминия Остальное

Катализатор по примеру	Содержание в катализаторе, мас. %			Время контак-та, с	Выход метил-меркап-тана, мол. %	Избира-тель-ность по метил-меркап-тану, %	Актив-ность катализатора $K \cdot 10^2, c^{-1}$	Произво-дитель-ность, моль метилмер-каптана/1 л катали-затора·ч
	K_2WO_4	B_2O_3	Al_2O_3					
1	15	3,3	81,7	20	90	93	11,5	9,1
2	12	3,4	84,6	20	91	93	12,0	9,2
3	15	2,0	83,0	25	91	93	9,6	7,4
4	15	3,6	81,4	18	90	92	12,8	11,2
5*	15	1,7	83,3	30	77	81	4,9	5,2
6	15	3,6	81,4	20	91	95	12,0	9,2
7*	10	3,8	86,2	20	82	84	8,6	8,3
8*	16,5	3,5	80,0	20	90	97	11,5	9,1
9	13,5	3,4	83,1	20	91	94	12,0	9,2
Извест-ный	10,0	—	90,0	39	89,6	91	5,8	4,7

* Для сравнения.

SU 1316127 A1

SU 1316127 A1